

【物件名】

資料 4

【添付書類】

8 207

資料 4

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑪ 特許公報(B2)

平1-57073

⑫ Int. Cl.

C 04 B 35/18

識別記号

庁内整理番号

A-8924-4G

⑬ 公告 平成1年(1989)12月4日

発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 コージェライトセラミックスの製造法

⑮ 特 願 昭60-98075

⑯ 公 開 昭61-256965

⑰ 出 願 昭60(1985)5月10日

⑱ 昭61(1986)11月14日

⑲ 発 明 者 竹 原 敏 雄 岐阜県各務原市緑苑南3丁目90番地

⑳ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市中区須田町2番66号

㉑ 代 理 人 弁理士 杉村 曉 秀 外1名

㉒ 審 査 官 岡 田 万 里

1

⑳ 特許請求の範囲

1 コージェライト形成原料として α -アルミナを含有する原料を調合し、成形し、焼成してなるコージェライトセラミックスの製造法において、該 α -アルミナの粒度分布が、粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下が17重量%以下で60重量%粒子径が $4\sim 15\mu\text{m}$ となるよう調整することを特徴とするコージェライトセラミックスの製造法。

2 α -アルミナの一次 α -アルミナ平均粒子径が $1\sim 5\mu\text{m}$ で二次粒子形状である特許請求の範囲第1項記載のコージェライトセラミックスの製造法。

3 α -アルミナがサンデータイプである特許請求の範囲第1項または第2項のいずれかに記載のコージェライトセラミックスの製造法。

4 コージェライトセラミックスがセラミックハニカム構造体である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のコージェライトセラミックスの製造法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐熱衝撃性に優れたコージェライトセラミックスの製造法に関するもので、より詳しくは押出成形法に用いられるセラミック原料に関するものである。

(従来の技術)

コージェライトセラミックスは熱膨張係数が小さいこと、耐高温性に優れていること、表面特性が良好なことから、広く産業界で用いられてお

2

り、特にそのハニカム構造体は自動車用排ガス浄化用触媒担体、脱臭用触媒担体、排気ガス浄化用フィルター、熱交換用構造体などに用いられている。

5 これらの用途に用いられるコージェライトセラミックスの製造においては、一般にコージェライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)生成原料として、タルク、カオリン、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム等が用いられている。このうち、タルク等のマグネシア原料については特開昭53-82822号公報に記載があり、カオリン原料については特開昭50-75811号公報に記載されている。また、アルミナ原料として一般的には水酸化アルミニウムが使用されており、その場合は水酸化アルミニウムの脱水現象に伴う焼成時の収縮および吸熱反応によるクラックが発生しやすいため、 α -アルミナと水酸化アルミニウムとの混合物あるいは α -アルミナのみで使用されている。

さらに、これらの原料を使用してハニカム構造体を得る方法として、押出成形法により低熱膨張係数を得ることが特開昭50-75811号公報において開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら上述した従来の技術では、低熱膨張化により外径4.66インチ、長さ4インチの形状のハニカム構造体で $700^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 程度の耐熱衝撃性は得られているが、その特性にはバラツキがありさらに高い耐熱衝撃性を備えたコージェライトセラミックスの製造法は知られていない。

(2)

特公 平 1-57073

3

4

本発明の目的は上述した不具合を解消して、従来品と同等の低熱膨張係数を有しかつより高い耐熱衝撃性を達成できると共に、特性のバラツキが小さいコージエライトセラミックスの製造法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明のコージエライトセラミックスの製造法は、コージエライト形成原料として α -アルミナを含有する原料を調合し、成形し、焼成してなるコージエライトセラミックスの製造法において、核 α -アルミナの粒度分布が、粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下が17重量%以下で50重量%粒子径が $4\sim 15\mu\text{m}$ となるよう調整することを特徴とするものである。

(作用)

本発明は、低熱膨張係数および耐熱衝撃性がすぐれかつ安定した製造法を、上述したようにコージエライト生成原料のアルミナ成分を規定することによって達成するものである。以下本発明における限定理由を詳記する。

まず、アルミナ原料を α -アルミナとする理由は、アルミナ原料の全量が水酸化アルミニウムとすると脱水反応を伴い焼成時に問題が生ずるからである。 α -アルミナは γ -アルミナ等のアルミナ中間体が結晶相として同定されない完全な α -アルミナが好ましい。また、 χ 、 κ 、 η 、 θ -アルミナ等の水酸化アルミニウムと α -アルミナとの間に生成するアルミナ中間体は、反応活性に富み後述するようにコージエライト反応過程に悪影響を及ぼすので、これらは混入しないようにする。

α -アルミナの粒度に関しては、粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下の微粒子が存在すると、マグネシア原料であるタルクとの反応が約 1300°C 以下の比較的低い温度で進行し、低熱膨張係数を有するコージエライト生成のタルクとカオリンとの主反応が阻害されるので、 $3\mu\text{m}$ 以下の微粒子の量は限定している。特に粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子は反応活性が高いため、タルクおよびカオリン等のその他の原料と反応が進行してしまい上記の主反応が阻害され、かつコージエライト結晶の配向性を劣化させ耐熱衝撃性にバラツキを与えるから好ましくない。また、 $3\mu\text{m}$ 以下が17重量%を超えると耐熱衝撃性が劣化するので好ましくない。50重量%粒子径が $4\sim 15\mu\text{m}$ である理由は、まず $4\mu\text{m}$ 未満の場合には

ほとんど微粒子であり、原料製造が極めて困難であると共に耐熱衝撃性が劣化するので好ましくない。また、 $15\mu\text{m}$ を超えるとコージエライト生成反応温度が高くしかも熱膨張係数が大きくなり、結果として耐熱衝撃性が劣化するので好ましくない。より好ましい範囲は、粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下の微粒子が12重量%以下で、50重量%粒子径が $4\sim 8\mu\text{m}$ である。例えば、ハニカム構造体の押出成形時には、スリットの大きさに応じて粗粒をカットするのが望ましい。

次に、 α -アルミナの二次粒子形状を規定する理由は、タルク、カオリン等と低温での反応を抑制すると共に、触媒担体、フィルタとして有利なように気孔率を大きくするためである。また、一次粒子の粒子径を $1\sim 5\mu\text{m}$ と規定する理由は、コージエライト化の反応性を良好にするためのもので、 $1\mu\text{m}$ 未満では上述したようにコージエライト生成のタルクとカオリンとの主反応が阻害されるので好ましくなく、 $5\mu\text{m}$ を超えると耐熱衝撃性が劣化するため好ましくない。なお、二次粒子の確認方法としては、SEM写真(二次電子像写真)にて表示する以外に、二次粒子形状を示す物性値として二次粒子をこわさない加圧条件での測定値である加圧嵩密度(g/cm^3)および吸油量($\text{ml}/100\text{g}$)で表示することがある。この表示による場合は、本発明は $1\text{t}/\text{cm}^2$ の加圧下において加圧嵩密度が $2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、吸油量は $18.5\text{ml}/100\text{g}$ 以上が好ましい。

α -アルミナがサンデータイプである理由は以下のようである。 α -アルミナは一般的にバイヤー法によって製造されているが、大きな α -アルミナ一次粒子を得るために弗素を含有する酸化物を混入して、比較的低温でロータリー式焼成炉で焼成して得られた塊状物を粉碎した、いわゆるフラワリータイプが一般的に使用されている。ところがこのフラワリータイプの α -アルミナは偏平な結晶構造であり、粉碎等の操作によりかなりの微粒子あるいは結晶破片が混在しやすい。このようなフラワリータイプの α -アルミナはコージエライト生成反応に悪影響をおよぼす。一方、酸化物を使用しないで比較的高い温度で焼成するバイヤー法によって得られた α -アルミナ、即ちサンデータイプのものは結晶軸C軸方向に結晶が発達した粒状であるため、粉碎時に結晶破片が発生し

(3)

特公 平 1-57073

5

6

にくいと共にタルク等との低温での反応性も小さく、コージエライトセラミックスの製造原料として特に好適である。

また、原料アルミナ中のNa量については、バイヤー法によつて得られたアルミナはNaOH溶解工程を含むために、可溶性Na₂O(W-Na₂O)と不溶性Na₂Oを合わせたトータルNa₂O(T-Na₂O)として約0.6wt%までNa₂Oを含有している。このNa₂O成分は、高温でのコージエライト化反応を阻害するため、安定的に高い耐熱衝撃性を得るためにはT-Na₂Oが0.3%未満に抑えられた中ソーダまたはローソーダグレードのものがより好ましい。ただし、α-アルミナの粒度等のコージエライト反応への寄与が極めて大きいためT-Na₂Oが0.4%程度の並ソーダグレードのバイヤー法アルミナでも良好な特性を得ることができ*

る。

(実施例)

第1表に示す試料NaA~Sのα-アルミナ原料を調整した。表中の粒度測定には、分散剤としてヘキサメタリン酸ソーダを使用したC.I.L.A.S.レーザ粒度分析計を用いた。また吸油量の測定は、JIS K5421およびK5101に基づいて行なつた。さらに、一次粒子径については、SEM写真より測定した。なお、上述した試料のうち本発明の範囲内のNaCにおけるα-アルミナ単味でプレート押出した場合と粉体のままの場合の粒子構造をSEM写真により第1図aおよびbに示し、範囲外のNaPにおけるプレート押出し時および粉体のままの場合の粒子構造をSEM写真により第2図aおよびbに示す。さらに、NaCとNaPについての粒度分布曲線を第3図に示す。

第 1 表

No	弗素酸化剤 S(サンディー) F(フラワー)	T-Na ₂ O量 (wt%)	粒 度			吸油量 (ml/100g)
			二 次 粒 子		平均一次 粒子径 (μm)	
			3 μm以下(wt%)	50%粒径(μm)		
A	S	0.26	10.5	6.3	0.8	21.1
B	//	0.26	11.1	6.4	1.0	20.5
C	//	0.24	10.8	6.7	2.0	21.8
D	//	0.23	10.8	8.5	5.0	21.6
E	//	0.24	10.5	8.8	6.0	21.9
F	//	0.26	12.0	7.1	2.2	20.8
G	//	0.23	15.0	5.7	2.4	19.3
H	//	0.25	17.0	4.0	2.4	19.0
I	//	0.26	18.5	3.7	2.2	18.3
K	//	0.22	10.7	8.0	2.6	21.9
L	//	0.22	10.0	15.0	2.6	20.5
M	//	0.23	8.5	17.0	2.4	24.0
N	F	0.26	10.0	6.5	2.4	22.0
O	//	0.25	16.8	6.5	2.2	19.5
P	//	0.25	21.4	4.5	2.2	18.1
Q	S	0.45	11.5	6.0	2.2	21.5
R	F	0.37	27.0	3.8	2.0	18.0
S	//	0.19	32.7	3.5	2.6	17.8

・第1表に示す各種のα-アルミナ原料に対し、第2表に示すタルク、カオリン等のコージエライト組成が少しずつ異なる組み合わせI~IIIの素地

製造条件から1つの条件を選び、調合したコージエライトを外径4.66インチ、長さ4インチ、セル密度6mil/400CPI[®]のハニカム構造体を押し出し

(4)

特公 平 1-57073

7

8

成形し、第2表に示す焼成条件で焼成した。なお、各 α -アルミナは調合前105 μ mで篩処理を行ったが、粒度は第1表に示すものと同じであつた。また、第2表に示す使用原料の化学的組成および粒度を第3表に示す。

第 2 表

	調 合 割 合 (wt%)							焼成条件
	タルク	仮焼タルク	カオリン	仮焼カオリン	アルミナ	水酸化アルミニウム	シリカ	
I	40.2	—	25.2	21.1	13.5	—	—	1410℃×4H
II	19.0	19.0	21.4	20.0	4.5	16.1	—	1395℃×4H
III	39.2	—	21.8	—	11.5	17.8	10.0	1410℃×6H

第 3 表

	lg・loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
タルク	5.2	81.9	0.7	31.8	0.6	—	0.1	—	—
仮焼タルク	—	66.1	0.2	33.6	0.1	—	0.1	—	—
カオリン	13.8	45.5	38.9	—	0.3	1.2	0.2	0.1	—
仮焼カオリン	—	52.4	44.9	—	0.5	1.8	—	0.1	0.1
水酸化アルミニウム	33.7	—	64.8	—	—	—	—	0.4	—
シリカ	0.1	99.7	—	—	0.1	—	—	—	—
アルミナA〜G(平均値)	—	—	99.3	—	—	—	—	0.3	—

評価結果を第4表に示す。第4表において、40℃から800℃までの熱膨張係数(CTE)の値はハニカム押山方向50mlでの値を示し、電気炉スポーリング強度としては、各温度(700℃より25℃ずつステップアップ)で電気炉中に20分保持した後室温に取出した時、クラックが発生し打音がダク音となつた温度を示している。また、評価欄の◎は極めて良好を、○は良好を、×は不良をそれぞれ表わしている。さらに第4図において、第4表に示す気孔率と第1表に示す吸油量の関係を示す。

第 4 表

No	素地組成 製造条件	使用アルミナ	CTE ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 40~800℃)	電気炉スポーリング 強度 ($n=2-5$ 平均値 $\times^{\circ}\text{C}$)	気孔率 (%)	評価	備考
1	I	A	0.72	770	34.7	×	
2	II	B	0.60	850	34.3	◎	
3	II	C	0.50	910	35.0	◎	
4	II	D	0.63	840	34.9	○	
5	II	E	0.80	780	35.0	×	
6	II	F	0.57	860	34.4	◎	
7	II	G	0.68	810	33.1	○	
8	II	H	0.68	800	32.4	○	
9	II	I	0.81	750	31.2	×	
10	II	K	0.62	870	35.0	◎	

(5) 特公 平 1-57073

9

10

No.	素地組成 製造条件	使用アルミナ	CTE ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 40~800 $^{\circ}\text{C}$)	電気炉スポーリング 強度 ($n=2-5$ 平均値 $\times^{\circ}\text{C}$)	気孔率 (%)	評価	備考
11	〃	L	0.68	820	34.2	○	バラツキ大
12	〃	M	0.75	780	35.5	×	
13	〃	N	0.58	840	35.2	○	
14	〃	O	0.70	810	33.4	○	
15	〃	P	0.84	750	30.9	×	
16	〃	Q	0.62	880(830~900)	34.8	○	
17	〃	R	0.92	730	30.7	×	
18	〃	S	0.95	700	30.4	×	
19	Ⅱ	C	0.63	880	—	◎	
20	〃	F	0.63	870	—	◎	
21	〃	I	0.83	770	—	×	
22	Ⅲ	C	0.48	920	—	◎	
23	〃	F	0.54	890	—	◎	
24	〃	I	0.79	750	—	×	

以上の説明より明らかなように、本発明の範囲内の粒度を有する α -アルミナを原料として用いたコージエライトセラミックスはすべて極めて良好か良好の評価であるのに対し、本発明の範囲外の粒度を有する α -アルミナが原料の場合は耐熱衝撃性において不良な結果となった。

(発明の効果)

以上詳細に説明したところから明らかなように、本発明のコージエライトの製造法によれば、原料となる α -アルミナの粒度分布を特定することにより従来品と同等の低熱膨張係数を有しかつより高い耐熱衝撃性を達成できると共に、特性のバラツキが小さいコージエライトを製造することができる。そのため、本発明の粒度を特定した α -アルミナを特に低熱膨張性と耐熱衝撃性が問題

となる従来のセラミックスハニカム構造体の製造法における原料として用いれば、安定した耐熱衝撃性に優れたセラミックスハニカム構造体を得ることができる。

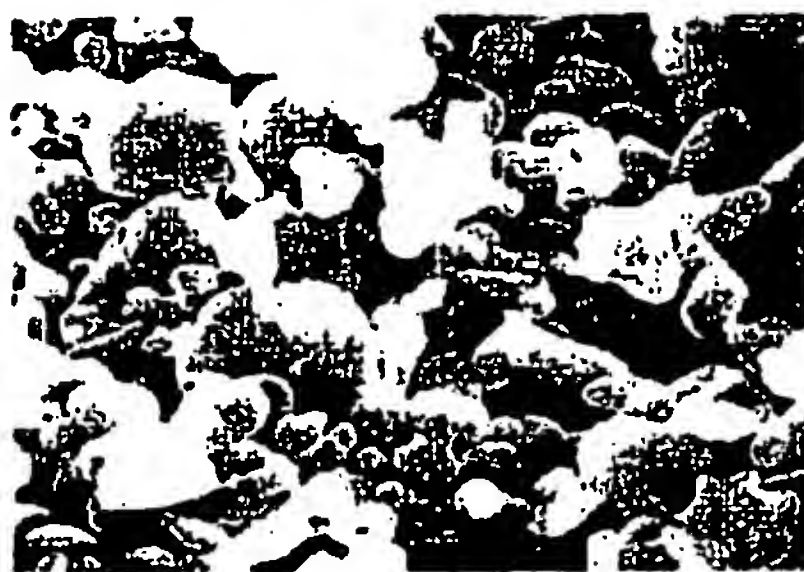
図面の簡単な説明

第1図a、bは、本発明の α -アルミナ原料のプレート押出体および粉体の粒子構造を示すSEM写真(二次電子像写真)、第2図a、bは、参考例の α -アルミナ原料のプレート押出体および粉体の粒子構造を示すSEM写真(二次電子像写真)、第3図は本発明および参考例の α -アルミナ原料の粒度分布を示すグラフ、第4図は本発明の α -アルミナ原料の吸油量と気孔率の関係を

(6)

特公平1-57073

第1図
(a)



(x3500)

第2図
(a)



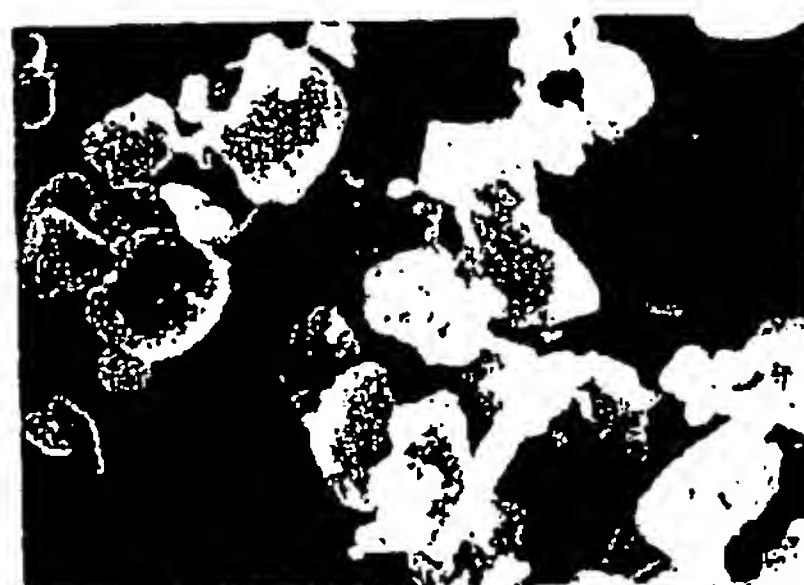
(x3500)

(b)



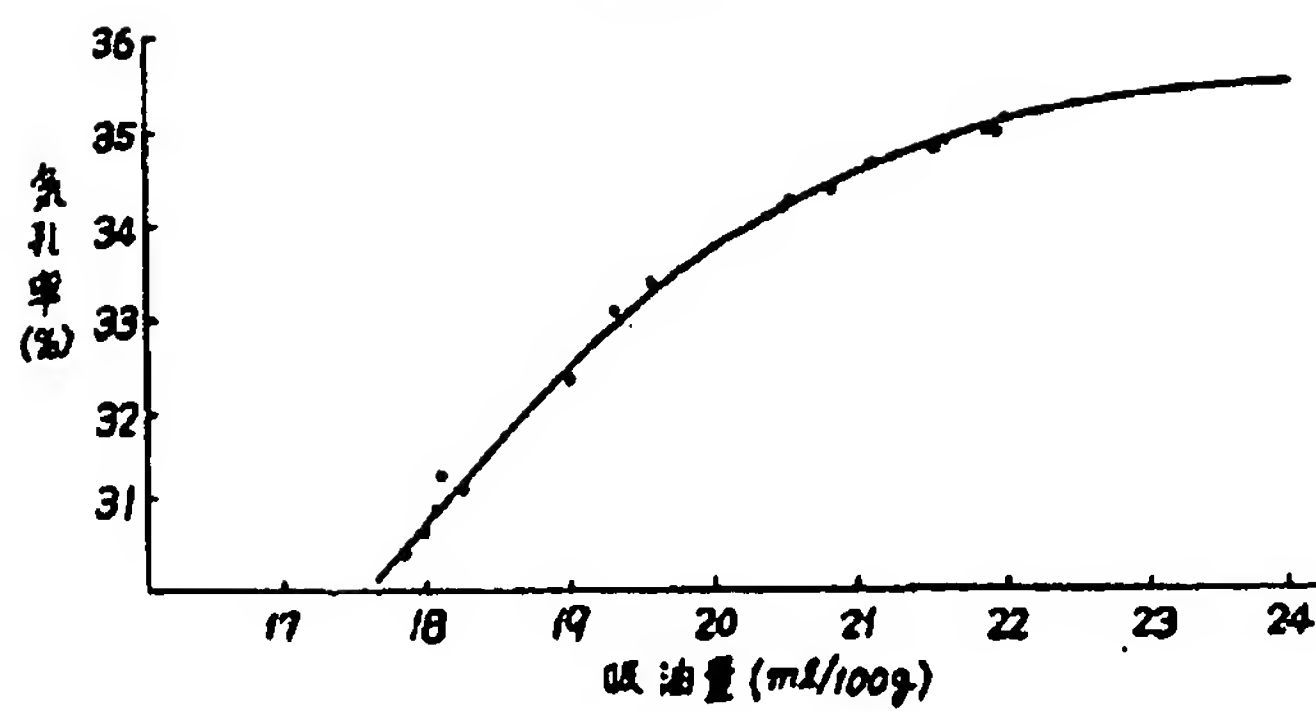
(x3500)

(b)



(x3500)

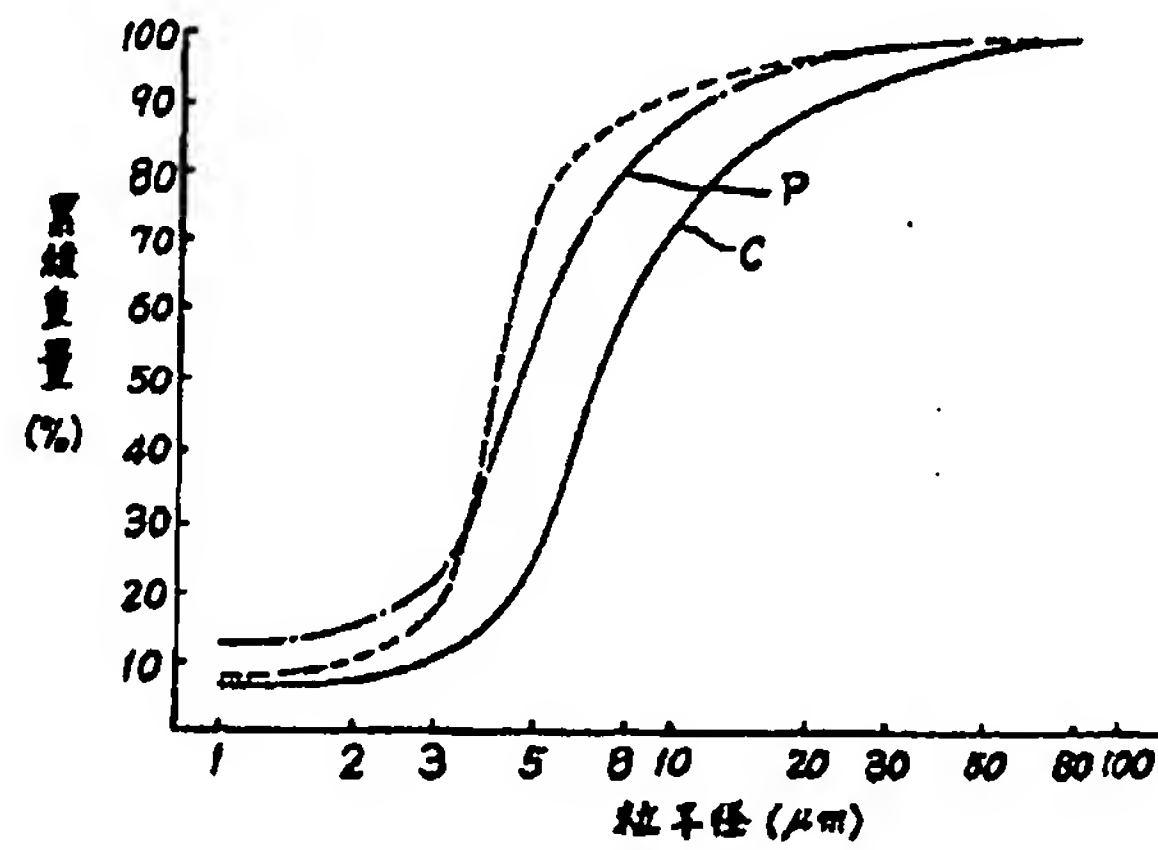
第4図



(7)

特公 平 1-57073

第 3 図



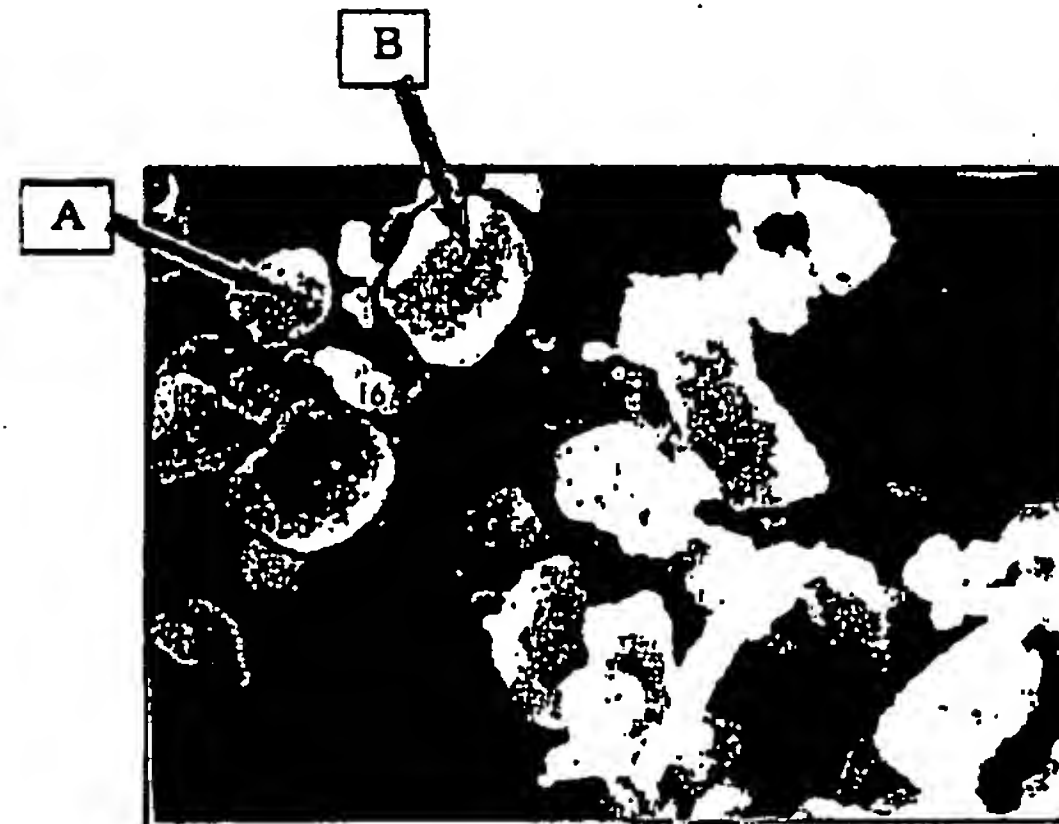
資料 4 別紙

資料 4 特公平 1-57073 号公報での図 2(b)の粉体粒子の円形度

(1) 円形度の測定方法

測定装置: 画像解析装置 Media Cybernetics 社製 Image-Pro Plus ver. 3.0

- 1) 画像解析装置で、図 2(b)中下記の粒子 A、B の面積 $S1$ 、周囲長さ L を測定する。
- 2) 周囲長さ L と等しい長さを有する円の面積 $S2$ を算出する。($S2 = L^2 / 4\pi$)
- 3) 円形度は $S1 / S2$ で算出する。



(2) 円形度の測定値

粒子	面積 $S1 (\mu m^2)$	周囲長さ $L (\mu m)$	周囲長さ L の円の 面積 $S2$ ($= L^2 / 4\pi$) (μm^2)	円形度 ($S1 / S2$)
A	8.4	11.97	11.4	0.74
B	3.34	7.45	4.42	0.76

以上